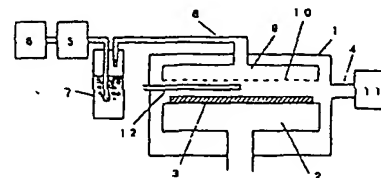


(54) SUBSTRATE TREATMENT METHOD

(11) 5-152270 (A) (43) 18.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-315068 (22) 29.11.1991  
 (71) CHLORINE ENG CORP LTD (72) MASAHARU KASHIWASE(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/304

**PURPOSE:** To increase speed for removing by ozone an organic film, unpreferable deposits, etc., on a substrate such as a wafer.

**CONSTITUTION:** After an ozone-containing gas 8 is made into a humid gas through pure water 7, a treatment object such as an organic film, unpreferable organic compound or inorganic compound deposits on a substrate 3 such as a silicon wafer is made to contact in a vicinity of the liquid surface with bubbles developed by injecting an ozone-containing gas into pure water, or a mixed phase stream of an ozone-containing gas and pure water is sprayed onto the substrate, whereby a treatment object on the substrate is removed at a normal temperature.

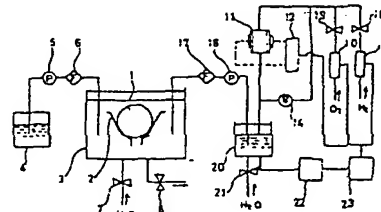


(54) METHOD AND APPARATUS FOR WASHING ELECTRONIC COMPONENT MATERIAL

(11) 5-152272 (A) (43) 18.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-314661 (22) 28.11.1991  
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) TOSHIKI OMORI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/304

**PURPOSE:** To obtain a high-cleanness treated surface by washing treatment using a high-purity washing solution and to maintain a stable washing effect by keeping the concentration of the washing solution constant.

**CONSTITUTION:** Stock supply means 9, 10 to supply the stock of a washing solution are provided, thereby feeding the stock into washing solution generating means 11, 12. Hereupon, a raw gas is compounded to liquify or be trapped in the solution, resulting in production of a high-purity washing solution. Thereafter, this high-purity washing solution is stored into a treatment tank 3, where a treatment substrate 1 is dipped to make surface treatment. Further, a concentration sensing means 22 is provided to sense the concentration in a trap tank 20, and the production quantity of the washing solution is controlled by a washing solution production quantity control means 23 according to its sensing results.

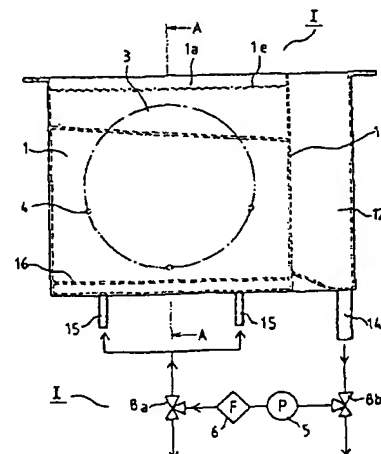


(54) SHEET CLEANING OVERFLOW BATH

(11) 5-152273 (A) (43) 18.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-357381 (22) 29.11.1991  
 (71) SUGAI K.K. (72) TETSUO KOYANAGI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01L21/304

**PURPOSE:** To provide a tidily reformed bath free from recontamination of the surface of a substrate such as a wafer cleaned with a cleaning liquid during cleaning.

**CONSTITUTION:** In an overflow bath where a cleaning chamber 1 containing a cleaning liquid, with a substrate 3 held vertical, is supplied with a cleaning liquid at the bottom and forms an ascending current by overflow from the top of the cleaning chamber to use it for sheet cleaning of cleaning a substrate, overflow is made from only one face side of the substrate. The flow amount (flow speed) of an ascending current of a cleaning liquid is made different across the substrate, and overflow is made from only one face side of the substrate.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-152270

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl.<sup>1</sup>

H01L 21/304

識別記号

341 M 8831-4M

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-315068

(22)出願日 平成3年(1991)11月29日

(71)出願人 000105040

クロリンエンジニアズ株式会社

東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋ビル

(72)発明者 柏瀬 正晴

岡山県岡山市新保478-5

(72)発明者 松岡 輝美

岡山県岡山市当新田27-13-C3

(72)発明者 加藤 幸

東京都北区田端1-3-16

(72)発明者 高橋 怜子

岩手県北上市飯豊町字村崎野20-199-21

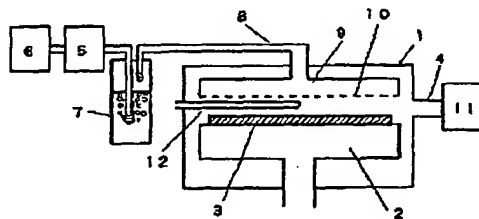
(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 基板処理方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 オゾンによるウエハなどの基板上有機物被膜、好ましくない付着物を除去する速度を高める。

【構成】 オゾン含有気体8によってシリコンウエハなどの基板3上の有機物被膜、好ましくない有機化合物あるいは無機化合物の付着物等の被処理物に、オゾン含有気体を超純水中7を通して湿潤な気体とした後、オゾン含有気体を超純水中に注入して発生した気泡と液面の近傍で接触させるか、あるいはオゾン含有気体と超純水との混相流を基板上にスプレーすることによって、常温で基板上の被処理物を除去する。



(2)

特開平5-152270

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ウエハ等の基板を処理する方法において、処理液中を通過させたオゾン含有気体を基板表面の被処理物に作用させて、被処理物面にオゾンを含む処理液の薄膜を形成して、基板を加熱することなく被処理物を除去することを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】 湿潤なオゾン含有気体が、処理液中へオゾン含有気体を吹き込んで形成した微細な気泡であり、液面の近傍に有機物被膜の形成面を向下向きに配置して基板面に作用させることを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。

【請求項3】 処理液が超純水であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の基板処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機物被膜や付着物の除去方法に関し、特に半導体装置等をフォトリソグラフィによって製造する際に使用されている有機高分子化合物であるフォトレジスト膜あるいは付着した好ましくない有機化合物あるいは無機化合物をなどの被処理物をシリコンウエハ等の基板から除去する基板処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI等に代表される半導体装置の製造工程をはじめとした微細加工工程においては、シリコン等の半導体基板やガラス基板等に、感光性の有機高分子化合物を塗布し、所定の回路等のパターンを形成したフォトマスクを介して紫外線等で露光した後にフォトレジストを現像して、基板上にフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストの形成されていない基板上にCVD、スパッタリング等で成膜を行ったり、薬剤によるエッチング、RIE（反応性イオンエッチング）、不純物の元素の加熱による拡散やイオン注入を行っている。そして、一連の処理が終了した基板上のフォトレジストの膜は化学的な処理によって除去されるが、LSI等の製造工程では、一般にこのようなフォトレジストを塗布して各種の処理をした後にフォトレジスト膜を除去する操作は1回にとどまらず数回行われる。

【0003】フォトレジスト膜の除去は各種の方法が採用されているが、フォトレジスト膜の除去が不完全であるとその後の工程に悪影響を与えるためにフォトレジスト膜を完全に除去することが必要である。特に、最近のように半導体装置の集積度が高まり、形成される半導体装置の回路の幅が細くなると、フォトレジスト膜の残渣の影響は集積度の低い場合に比べて大きな問題となるので完全に除去することが求められており、通常は薬液による湿式による方法あるいは酸素プラズマ等を使用する乾式方法によって行われている。

【0004】フォトレジスト膜の湿式による除去方法では、通常は硫酸が使用されており、硫酸の酸化能力を高

2

めるために過酸化水素を混合することが行われている。硫酸と過酸化水素を混合した液を使用してフォトレジスト膜の除去を行う場合には、フォトレジスト膜の除去を行った後に付着している硫酸などの薬液を除去し、更に残渣あるいはその他の付着物を除去するために超純水等で洗浄することが広く行われている。

【0005】通常の湿式による半導体用のウエハ上の有機物被膜あるいはその他の付着物の除去は、被処理ウエハを数枚収容したウエハカセットを硫酸と過酸化水素水等との混合液のような処理液を満たした処理槽に所定の時間浸漬した後に、リンス槽において超純水あるいは他のリンス液中に浸漬して基板上に付着した薬液やフォトレジスト膜の残渣あるいはその他の付着物の除去を行っていた。

【0006】硫酸と過酸化水素水の混合液によるフォトレジスト膜の除去は、過酸化水素が分解して発生する発生期の酸素による酸化分解作用が大きな役割を果たしている。したがって、この混合液の酸化能力を維持するためには、被処理物の酸化分解によって消費されて濃度が薄くなった硫酸および過酸化水素水を取り出して新しい液を補充することが必要となる。

【0007】そこで、被処理物の除去能力が低下した廃液の処理や液の補充の操作という作業を行わなくても同等の効果を得るために、硫酸にオゾンを提供してフォトレジスト膜の除去を行う方法が特公52-12063号公報において提案されている。

【0008】しかしながら、一般のフォトレジスト膜の場合にはこのような硫酸中へオゾンを導入する方法によってもフォトレジスト膜を除去することが可能であるが、反応性イオンエッチングを行ったり、酸素などを高濃度にイオン注入して不純物のドーピングを行った場合にはフォトレジスト膜が完全に除去されずに残渣が残る場合が発生している。これはイオン注入工程等のエネルギーの高いイオンで処理した場合にはフォトレジスト膜はイオン注入に使用された酸素等がフォトレジストと化学反応をしてフォトレジスト膜が酸化を受けにくい物質に変質しているものとみられ、その結果処理液によって酸化分解を受けにくくなったものと考えられる。

【0009】また、フォトレジスト膜の処理に使用する硫酸は濃度が高いので、処理液中の水の比率は少ないが、硫酸への溶解度が極めて小さいオゾン水を水の比率の少ない硫酸中へ導入しても処理液中への溶解量は少ないので、処理液中へオゾンを導入しても十分にオゾンが利用されないことになる。したがって、硫酸中にオゾンを導入してもオゾンによる酸化能力が有効に利用されないことがおこる。

【0010】一方、乾式による処理方法は、酸素プラズマに代表されるように高エネルギーの粒子等によってウエハに損傷を与える場合があり、またオゾンによる乾式の処理方法では、高ドーズインプラントレジスト等の場

台に比較的高温で処理が行われると、熱によりボンピング等が起り、レジスト残りが生じやすいという問題があった。

【0011】そこで、本発明者らは、超純水中にオゾンを導入してオゾンが溶解あるいは気泡状態で存在する液で洗浄することにより、オゾンの強力な酸化作用によって、有機物被膜を除去する方法を提案し、更にオゾンによる乾式処理方法あるいは他の薬剤による処理方法と組み合わせることによって、薬剤あるいはオゾンによる乾式処理方法では除去することができない残渣として付着しているイオン注入工程等を残したフォトリソ膜を完全に除去することを提案している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】オゾンを超純水中へ供給して得られるオゾンが溶解するとともに気泡として存在している液によって、オゾンを硫酸中に供給した場合よりも有機物被膜の除去能力が大きいことをみいだしたが、更に有機物被膜の除去速度を増大して、短時間に大量のウエハ等を処理することが求められている。

【0013】本発明は、従来の有機物被膜あるいは付着物をオゾンを使用して湿式によって除去する速度を大きくし、短時間に完全に有機物被膜を除去することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明はウエハ等の基板を処理液の中に入れて、気相中において基板の有機物被膜等の被処理物の面に、オゾン含有気体を水中を通過させて得られる湿潤オゾン、オゾン含有気体の気泡と水とが混合した水を作用させることによって、有機物被膜等の被処理物を除去する基板処理方法である。

【0015】すなわち、本発明の方法は、湿潤なオゾン、オゾン含有気体の気泡を混合した水を有機物被膜が形成された基板面、あるいは好ましくない物質が付着した基板面に作用させるものであり、

(1) 被処理面を上にして基板を水平に置いた密閉した処理室中へ、水中を通して湿潤なオゾン含有気体を供給することによって有機物表面が湿潤なオゾンによって被覆されて有機物の除去を行う方法、

(2) 超純水中へオゾン含有気体を供給して微細な気泡を発生させ、液面の近傍において上昇した気泡を基板面の有機物被膜と接触させる方法、からなる基板処理方法である。

【0016】被処理面を上にして基板を水平に置き、湿潤オゾンを提供する場合には、高濃度のオゾン含有気体を水中を通過させオゾン含有気体を水蒸気で飽和させて供給すると、基板の表面は湿潤なオゾン供給気体によって表面が徐々に濡れ、基板表面に水の薄い膜が形成されて有機物被膜の除去に大きな効果を発揮する。

【0017】ところが、水を直接に基板面に散布した場合のように形成される水の膜の厚みが大きいと十分な処

理速度を得ることができない。また、基板を加熱すると湿潤なオゾン含有気体を供給しても高温な基板表面において薄い水の被膜が形成されないで、湿潤なオゾンによって十分な効果が得られない。

【0018】湿潤なオゾン含有気体は、オゾン含有気体を超純水とを接触することによって得ることができるが、オゾン含有気体と超純水との接触は、超純水中へオゾン含有気体を吹き込む方法、超純水から生成した水蒸気あるいは超純水を霧状として混合する方法、気泡塔で気液接触するなどの方法によって得ることができる。また、この場合に使用する超純水の温度は50℃以下とすることが好ましい。

【0019】本発明の方法では、基板を回転して処理を行っても良いが、基板面に均一にオゾン含有気体を供給することができれば基板を静止した状態で処理を行っても良く、またオゾン含有気体の吹き出し口は基板面に均一に供給できるように設けることが好ましい。

【0020】また、超純水中へオゾン含有気体を供給して微細な気泡を発生させ、上昇した気泡を液面の近傍において基板面の有機物被膜と接触させる方法は、超純水中へ微細な孔からオゾン含有気体を吹き出し、水中を上昇した気泡が液面の近傍において、基板の有機物被膜を形成した面に接触し、オゾン含有気体の気泡が有機物被膜の面で破壊され有機物被膜に作用して除去するものである。オゾンの超純水中への導入部には、微細な穴を多数有する石英、フッ素樹脂、ガラスあるいはセラミックスの焼結体から噴出させて、微細な気泡を形成して超純水との接触を高めることによって、超純水中への溶解と有機物被膜との接触を高めることが好ましい。

【0021】また、基板を設ける位置は、液面上1～15mmの位置とすることが好ましく、またオゾン含有気体の流量およびオゾン濃度が大きいほど大きな効果を得ることができる。基板の保持は、裏面を真空吸着して保持する方法、あるいは基板の周囲を挟持する等の方法によって保持することができる。いずれの方法でも、オゾンによって処理をした後には、基板表面を超純水でシャワーあるいはリンスをして基板表面の残渣等を除去した後に乾燥する。

【0022】処理室内にオゾン含有気体を供給して処理を行った後に、処理室内のオゾン含有気体を室素と置換して処理室内のオゾン含有気体を除去した後に基板を取り出し、オゾン含有気体が処理室から漏れることを防止するとともに、オゾンは極めて大きな酸化力を有し、人体等にも悪影響を及ぼすので、処理室から排出されるオゾンはオゾン分解装置を設けてオゾンを酸素に分解する必要がある。

【0023】

【作用】本発明は、半導体装置の製造用のウエハ等の基板上の有機物被膜あるいは基板面に付着した好ましくない有機物あるいは無機物を除去する方法において、基板

に湿潤なオゾンと接触させて被処理物を分解する方法であり、従来のオゾン注入した超純水による湿式の有機物被膜の除去方法あるいはオゾン加熱した基板に作用させる乾式による除去方法に比べて処理速度が大きく短時間に有機物被膜等を除去することができる。

#### 【0024】

【実施例】以下に図面を参照して本発明をさらに詳細に説明する。図1は、湿潤なオゾンによるウエハ等の基板上有機物被膜あるいは基板面上の付着物を除去する方法の1実施例を示したものである。処理室1内には基板載置台2に基板3が設けられており、また、処理室には処理室内の気体を排出する排気装置へ結合した排気管4が設けられており、オゾン含有気体による処理に先立って、処理室内を密閉して排気管から吸引除去する。処理室の基板載置台は回転軸に取り付けられており、オゾン含有気体による処理の際には基板を回転し、処理が均一に行われる構造を有している。

【0025】オゾン発生装置5には酸素貯給6から酸素が供給され、オゾン発生装置で発生したオゾン含有気体は気液接触装置7において、超純水と接触して湿潤となり、オゾン含有気体供給管8から処理室内へ供給されて気体分散板9に設けた孔10から基板の被処理面に作用する。気体分散板は、石英、フッ素樹脂等から形成されており、基板表面に均一にオゾン含有気体を供給可能なように、多孔板あるいは気体が通過できる多孔性の焼結体から形成されている。

【0026】処理室内から排出される気体中のオゾンは、オゾン分解装置11によって分解されて排出される。処理室には基板を洗浄するための超純水供給ノズル12が設けられており、処理の終了した基板面を超純水によって洗浄する。処理の終了後に処理室の内部を酸素等の気体によって置換し処理室から基板を取り出して乾\*

燥する。処理室の内部には極めて反応性大きな湿潤なオゾンが供給されるので、処理室の内面および処理室内部の装置類の表面は石英、あるいはフッ素樹脂等で構成されている。

【0027】図2は、本発明の他の実施例を示したものであるが、処理槽21には処理液22が半分程度満たされており、処理槽中には処理液中に微細なオゾン含有気体の気泡を発生する気泡発生装置23が設けられてい

る。処理槽の液面24の近傍には、基板支持具25にウエハなどの基板26の被処理面を downward に取り付けており、発生した気泡が基板の被処理面に衝突し、一部の気泡は被処理面で割れる。その結果溶存したオゾンおよびオゾン含有気体の気泡の作用によって被処理物の処理が行われる。処理槽から発生する気体にはオゾンが含まれているのでオゾン分解装置によって分解して排出する。また、処理の終了した被処理基板は被処理液から取り出した後に、超純水によってリンスして乾燥をする。

#### 【0028】実施例1

表面を清浄化した直径6インチのシリコンウエハに、ホジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製 OFPR-800）の厚みがブリーチ後に1,400nmとなるようにスピンコートによって塗布した。フォトレジスト面を上向きにして処理室内に置き、超純水を通じた濃度80,000~100,000ppmのオゾン含有気体をオゾン濃度、供給量、処理時間を変化させて、フォトレジストの膜厚をナノメトリックス社製、ナンスベックによって測定した。ただし、この場合にはウエハの温度および超純水の温度を常温として処理を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0029】

【表1】

オゾン濃度 (ppm)	気体流量	処理時間 (分)	除去量 (nm)	除去速度 (nm/分)
84000	4	3	570	190
84000	8	3	675	225
100000	4	3	621	207
84000	4	7	1120	160

(気体流量はリットル/分)

#### 【0030】実施例2

表面を清浄化した直径6インチのシリコンウエハに、ホジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製 OFPR-800）の厚みがブリーチ後に1,400nmとなるようにスピンコートによって塗布した。

【0031】超純水の液面上1cmのところにフォトレジスト面を downward にして、シリコンウエハを置き、液面

下100mmのところに設けた開孔径50μmの焼結体からなる気泡発生装置に、オゾン濃度、オゾン含有気体の供給量を変化させて処理を行った。

【0032】フォトレジスト面は発生するオゾン含有気体の気泡に絶えず暴露された状態であった。処理の終わったウエハは超純水でリンスして乾燥後実施例1と同様にフォトレジストの膜厚を測定した。

[0033]

\* \* [表2]

オゾン濃度 (ppm)	気体流量	処理時間 (分)	除去量 (nm)	除去速度 (nm/分)
84000	4	3	680	227
84000	8	3	965	321
100000	4	3	1085	362
84000	4	7	1340	193

(気体流量はリットル/分)

## [0034] 比較例1

実施例1と同様のフォトレジストを形成したウエハを水分を含有しない濃度8,000ppmのオゾン含有気体によって20℃で5分間処理を行ったが、フォトレジストの膜厚は初期の膜厚と変わらずフォトレジストを除去することはできなかった。

## [0035] 比較例2

ウエハを液面下50mmに置いた点を除いては実施例2と同様の方法によって、気体流量4リットル/分で5分間処理を行った後にリンスして膜厚を測定したところ、膜厚は700nmであり、除去速度は140nm/分であった。

## [0036] 比較例3

ウエハの温度を150℃および200℃に加熱して実施例1と同様にして濃度110,000ppmのオゾンを用いて処理を行ったが、除去速度はそれぞれ50nm/分、150nm/分であり、水分を含まないオゾン含有気体を用いた場合の速度と大差なかった。

## [0037]

【発明の効果】本発明は、半導体装置の製造用のウエハ※

※等の基板の上に形成した有機物被膜、基板面に付着した好ましくない有機化合物、無機化合物等の被処理物を処理液中を通過させるなどをして湿潤となったオゾンを供給して被処理物を分解する方法であり、従来のオゾンを入力した超純水による湿式の有機物被膜の除去方法あるいは加熱した基板にオゾン作用させる乾式による除去方法に比べて処理速度が大きく短時間に被処理物を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

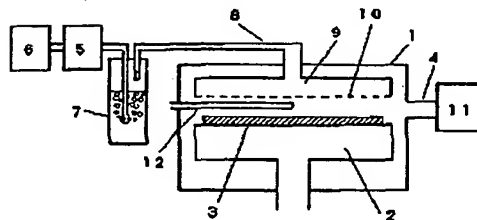
【図1】本発明の湿潤オゾンによる処理方法を説明する図である。

【図2】本発明のオゾン含有気体の気泡によって、液面の近傍での処理方法を説明する図である。

【符号の説明】

1…処理室、2…基板載置台、3…基板、4…排気管、5…オゾン発生装置、6…酸素貯槽、7…気液接触装置、8…オゾン含有気体供給管、9…気体分散板、10…孔、11…オゾン分解装置、12…超純水供給ノズル、21…処理槽、22…処理液、23…気泡発生装置、24…液面、25…基板支持具、26…基板

【図1】



【図2】

